



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 266 920 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.12.2002 Patentblatt 2002/51

(51) Int Cl.7: C08G 59/18

(21) Anmeldenummer: 02012361.8

(22) Anmeldetag: 06.06.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.06.2001 DE 10128889

(71) Anmelder: Solutia Austria GmbH
8402 Werndorf (AT)

(72) Erfinder:

- Gerlitz, Martin, Dr.
8041 Graz (AT)
- Fischer, Thomas
8010 Graz (AT)

• Gollner, Andreas

8054 Graz (AT)

• Gogg, Manfred

8501 Lieboch (AT)

• Prucher, Elfriede

8046 Graz (AT)

• Schneeberger, Heike

8430 Leibnitz (AT)

• Wenzl, Josef

8563 Ligist 11 (AT)

(74) Vertreter: Schwitzer, Klaus, Dr. et al

Patentanwaltskanzlei Zounek,

Industriepark Kalle-Albert,

Gebäude H391

Rheingaustrasse 190-196

65174 Wiesbaden (DE)

(54) Wasserverdünnbare Aminhärter für wässrige Zweikomponenten-Epoxidharz-Systeme

(57) Wasserverdünnbare Aminhärter für wässrige Epoxidharz-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination eines Epoxid-Amin-Addukt mit einem Emulgator enthalten, wobei das Epoxid-Amin-Addukt erhältlich ist durch Umsetzung eines Polyepoxids mit einem Umsetzungsprodukt aus einem Amin und einer Epoxidkomponente oder einem Amin und anschließende Umsetzung mit einer Epoxidkomponente, wobei die Menge an Amin so gewählt ist, daß die Anzahl der an Stickstoff gebundenen H-Atome in einem

2- bis 10-fachen Überschuß, bezogen auf die Anzahl der Epoxidgruppen vorliegt, und der Emulgator erhältlich ist durch Umsetzung von Di- oder Polyepoxiden mit gegenüber Epoxiden mindestens difunktionellen Verbindungen, gegebenenfalls mit gegenüber Epoxiden monofunktionellen Verbindungen D, und Aminen G, die mindestens eine tertiäre und mindestens eine primäre oder mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen.

EP 1 266 920 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Aminhärter für wäßrige Zweikomponenten-Epoxidharz-Systeme.

[0002] In den US-Patentschriften 4,246,148 und 4,608,405 werden wasserverdünnbare Härter für Epoxidharze für die Härtung bei Raumtemperatur beschrieben, die durch mehrstufige Umsetzung hergestellt werden, wobei aus einem aromatischen Diglycidyläther, gegebenenfalls einem Diglycidyläther eines aliphatischen Diols und einem aromatischen Polyol in Gegenwart eines geeigneten Katalysators ein lineares Diepoxid aufgebaut wird, dessen Epoxidgruppen anschließend vollständig mit einem Polyamin umgesetzt werden. Alle verbleibenden primären Aminogruppen dieses Epoxid/Amin-Addukts werden danach mit einem Monoepoxid oder einer Monocarbonsäure zur Reaktion gebracht, um die Gebrauchsduer der Härter zu verlängern. Diese Härter haben jedoch mehrere gravierende Nachteile: Zur Herstellung der Härter müssen vorzugsweise organische Lösungsmittel verwendet werden, die im Endprodukt verbleiben; und die Wasserverdünnbarkeit der Härter wird durch (zumindest teilweise) Neutralisation der Aminogruppen mit organischen Monocarbonsäuren erzielt, die erst bei der Härtung bei höherer Temperatur aus dem Film entweichen. Die wasserverdünnbaren Härter haben demnach ionische Struktur und sind deshalb zum Beispiel schlecht mit nichtionisch stabilisierten wäßrigen Epoxidharzen kompatibel.

[0003] Die in den zitierten US-Patentschriften beschriebenen Härter weisen von ihrer Synthese her nur sekundäre Aminogruppen auf. Gegenüber Härtern, die zusätzlich auch primäre Aminogruppen enthalten, sind diese weniger reaktiv; dadurch wird die Vernetzungsdichte erniedrigt, was nachteilige Auswirkungen auf die technologischen Eigenschaften (z. B. Härte, Beständigkeit, Abriebfestigkeit) der Epoxidharzbeschichtungen hat.

[0004] In der EP-A 0 000 605 sind Härtungsmittel **ABC** für wäßrige Epoxidharz-Dispersionen offenbart, die erhalten werden, indem man ein Addukt **A** aus mindestens einer Polyepoxidverbindung **a1** und mindestens einem Polyalkylen-äther-Polyol **a2** mit einer mittleren molaren Masse von 200 bis 10 000 g/mol durch Umsetzung im Äquivalentverhältnis (Verhältnis der Anzahl der Epoxidgruppen in **a1** zur Anzahl der Hydroxylgruppen in **a2**) von $N(\text{EP}) : N(\text{OH}) = 2 : (0,1$ bis 1,5) mit einem Polyamin oder Polyamingemisch **B** in 2- bis 10-fachem Überschuß der Anzahl der N-H-Gruppen, bezogen auf die Anzahl der verbliebenen reaktiven Epoxidgruppen, umsetzt. Hierbei sind an die reaktiven Gruppen des Polyamins **B** noch zur Addition befähigte ungesättigte Verbindungen **C** wie (Meth-)Acrylsäure, deren Ester oder Amide oder Acrylnitril addiert.

[0005] Diese lösungsmittelfreien, nichtionischen Härtungsmittel für wäßrige Epoxidharze haben hervorragende technologische Eigenschaften, jedoch sind wäßrige verdünnte Lösungen dieser Aminhärter bereits bei leicht erhöhten Temperaturen, z. B. bei über 40 °C, instabil und separieren in zwei Phasen, was die Verarbeitung beeinträchtigt.

[0006] Außerdem können die an die reaktiven Gruppen des Polyamins addierten ungesättigten Verbindungen, insbesondere bei höheren Temperaturen, im Rahmen einer Retro-Michael-Addition als solche freigesetzt werden. Da die eingesetzten ungesättigten Verbindungen toxikologisch nicht unbedenklich sind, sind dadurch Applikationen bei höheren Temperaturen stark eingeschränkt. Ohne die Umsetzung der Amine **B** mit den ungesättigten Verbindungen **C** vor ihrer Addition an die epoxidfunktionellen Verbindungen **A** ist allerdings die nutzbare Zeit des Einsatzes (Topfzeit, "pot-life") der mit den Härtern **ABC** und wäßrigen, polyfunktionellen Epoxidharz-Dispersionen hergestellten Beschichtungssysteme zu gering.

[0007] Es besteht daher das Bedürfnis, diese Nachteile der in EP-A 0 000 605 beschriebenen Härter bei Erhalt oder Verbesserung der sonstigen anwendungstechnischen Eigenschaften zu eliminieren.

[0008] Aus der EP-A 0 707 609 sind wäßrige Härter für wäßrige Epoxidharze bekannt, die durch Reaktion von Alkylenpolyaminen mit weniger als 12 Kohlenstoffatomen, aromatischen Monoglycidyläthern und Diglycidyläthern hergestellt werden.

[0009] Polyamine, die prinzipiell als Härtungsmittel verwendet werden können, sind als Härter in wäßrigen Systemen nicht geeignet, da sie im allgemeinen gut wasserlöslich sind, also leicht wäßrige Lösungen bilden, und zum Beispiel wäßrige Epoxidharzdispersionen unter Phasentrennung brechen. Emulsionen von nicht wasserlöslichen Aminen beeinträchtigen üblicherweise die Stabilität der Epoxidharz-Dispersionen nicht, sind aber dann als Härter zu wenig reaktiv.

[0010] Es besteht daher die Aufgabe, Aminhärter für wäßrige Epoxidharzdispersionen bereitzustellen, die einerseits die Stabilität der Dispersion des Harzes nicht nachteilig beeinflussen, andererseits aber eine genügend hohe Reaktivität als Härter aufweisen.

[0011] Eine Lösung ist die Bereitstellung von Amine enthaltenden Emulsionen, wobei reaktive, ansonsten wasserlösliche Amine hydrophobiert werden, d.h. geeigneten chemischen Umsetzungen unterworfen werden, um weniger oder gar nicht wasserlösliche Reaktionsprodukte zu erhalten. Dabei darf die Reaktivität der Amine als Härter nicht über Gebühr verringert werden. Die hydrophobierten Amine werden mit geeigneten Emulgatorharzen in der wäßrigen Phase emulgiert.

[0012] Die Modifikation der Amine kann ausgehend von einem als Härter geeigneten organischen Amin durch Additions- oder Kondensationsreaktionen sowie durch Substitution des organischen Restes erfolgen.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserverdünnbare Aminhärter **H** für wäßrige Epoxidharz-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination eines Addukts **ABC** mit einem Emulgator **DEFG** ent-

halten, wobei das Addukt **ABC** erhältlich ist durch eine mindestens zweistufige Umsetzung eines Polyepoxids **A**, das gegebenenfalls durch Umsetzung mit einem Polyalkylenäther-Polyol **A2** modifiziert sein kann, mit

5 I. einem Umsetzungsprodukt aus einem Amin **B** und einer Epoxidkomponente **C** oder
 II. einem Amin **B** und anschließende Umsetzung mit einer Epoxidkomponente **C**,

wobei die Menge an Amin **B** so gewählt ist, daß die Anzahl der an Stickstoff gebundenen H-Atome die Anzahl der Epoxidgruppen in **A** um das 2- bis 10-fache übertrifft, und der Emulgator **DEFG** erhältlich ist durch Umsetzung von Di- oder Polyepoxiden **F** mit gegenüber Epoxiden mindestens difunktionellen Verbindungen **E**, gegebenenfalls mit gegenüber Epoxiden monofunktionellen Verbindungen **D**, und Aminen **G**, die mindestens eine tertiäre und mindestens eine primäre oder mindestens eine tertiäre und mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen.

10 [0014] Der spezifische Gehalt an Aminwasserstoffatomen in **ABC** beträgt bevorzugt 3 bis 8 mol/kg, insbesondere 3,5 bis 7 mol/kg, und besonders bevorzugt 4,0 bis 6,0 mol/kg.

[0015] Der Massenanteil an Emulgatorharz **DEFG**, bezogen auf die Summe der Massen der gelösten oder dispergierten Harze (Härter **ABC** und Emulgator **DEFG**) liegt bevorzugt zwischen 10 und 40 %.

[0016] Bei der Herstellung des Addukts **ABC** ist es im Rahmen der Erfindung auch möglich, im ersten Schritt die Umsetzung von **A** mit einem Umsetzungsprodukt eines Teils **C1** der Epoxidkomponente **C** und dem Amin **B** vorzunehmen, und im zweiten Schritt die Umsetzung dieses Produkts mit dem restlichen Epoxid **C2** vorzunehmen, wobei sich die chemische Natur der ersten (**C1**) und zweiten (**C2**) Portion der Epoxidkomponente **C** auch unterscheiden kann.

20 [0017] Bei den 1,2-Epoxidverbindungen entsprechend **A** handelt es sich um Polyepoxide mit im Mittel mehr als einer, vorzugsweise mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Diese Epoxidverbindungen können dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und/oder heterocyclisch sein und auch Hydroxylgruppen und/oder andere funktionelle Gruppen enthalten, die unter den Mischungs- oder Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl- oder Arylsubstituenten, Äthergruppierungen und ähnliche.

25 Geeignet sind zum Beispiel die Epoxide mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe (z. B. Vinylcyclohexen, Di-cyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclododecadien, Isopren, Butadien, 1,5-Hexadien, Polybutadien, Divinylbenzole und dergleichen), Oligomere des Epichlorhydrins u. ä., S- und N-haltige Epoxide (N,N-Diglycidylanilin, N,N'-Dimethyldiglycidyl-4,4-diaminodiphenylmethan) sowie Epoxide, welche nach üblichen Verfahren aus mehrfach ungesättigten Carbonsäuren oder einfach ungesättigten Carbonsäureestern ungesättigter Alkohole hergestellt worden sind, Polyglycidylester, die durch Polymerisation oder Mischpolymerisation von Glycidylestern ungesättigter Säuren gewonnen werden können oder aus anderen sauren Verbindungen (Cyanursäure, Diglycidylsulfid, cyclischem Trimethylentrisulfon bzw. deren Derivaten und anderen) erhältlich sind sowie Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, die man durch Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxidverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure,

30 Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dimerisierten Fettsäuren wie dimerisierter Linolensäure, erhält (z. B. Adipinsäurediglycidylester, Phthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester). Insbesondere geeignet sind die Glycidyläther mehrwertiger Phenole oder Alkohole, wie z. B. Bisphenol A - Diglycidyläther, Bisphenol F - Diglycidyläther, die Diglycidyläther von Bisphenol S (Dihydroxydiphenylsulfon), Dihydroxydiphenyl und Dihydroxydiphenyläther, sowie Neopentylglykol-Diglycidyläther, 1,4-Butandiol-Diglycidyläther, und 1,6-Hexandiol-Diglycidyläther.

35 [0018] Gegebenenfalls werden die Epoxide **A** vor ihrer Umsetzung mit dem Amin **B** oder dem Reaktionsprodukt von Amin **B** und Epoxidkomponente **C** noch durch Reaktion mit Polyalkylenpolyäthern **A2** modifiziert. Die Komponente **A2** darf jedoch nur in solchen Mengen eingesetzt werden, daß das Addukt **ABC** nicht alleine wasserlöslich oder wasserdispergierbar wird. Der Einfachheit halber wird im folgenden auch das durch Reaktion mit **A2** modifizierte Epoxid als

40 "A" bezeichnet.

[0019] Die Polyalkylenäther-Polyole **A2** genügen der Formel HO-(R-O)_n-H, wobei R ein Alkylenrest mit 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und n eine ganze Zahl von 2 bis 200, insbesondere von 5 bis 100. Bevorzugt sind die Alkylenreste 1,2-Äthylen-, 1,2-Propylen- und 1,4-Butylenreste, wobei diese auch in Mischung im selben Molekül vorliegen können; ebenso ist es möglich, Gemische von unterschiedlichen Polyalkylenäthern mit unterschiedlichen Resten R und/oder unterschiedlichen Werten für n einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Polyäthylenglykol mit n = 4 bis 40, Polypropylenglykole sowie Mischoder Block-Mischpolymere mit diesen Bausteinen.

45 [0020] Die Umsetzung der Epoxidverbindungen **A** und der Polyalkylenäther-Polyole **A2** wird üblicherweise durch Lewis-Säuren wie Bortrifluorid oder dessen Komplexen mit tertiären Aminen katalysiert.

[0021] Die Amine **B** weisen bevorzugt mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen im Molekül auf, wobei die Aminogruppen insbesondere jeweils an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind. Bevorzugt sind Diamine, sowohl cyclische und alicyclische Diamine wie meta-Xylylendiamin oder dessen Hydrierungsprodukt 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, und Isophorondiamin, verzweigte aliphatische Amine wie 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diamin, besonders bevorzugt sind lineare aliphatische Amine mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Insbesondere ge-

eignet sind α,ω -Alkylendiamine wie Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan, Bis(3-aminopropyl)amin, Bis(4-aminobutyl)amin und Bis(6-aminohexyl)amin sowie die oligomeren Polyäthylen-Imine wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin und Tetraäthylenpentamin.

[0022] Als Epoxidkomponente **C** eignen sich alle unter **A** bereits genannten Mono-, Di- und Polyepoxid-Verbindungen, wobei Monoepoxide besonders bevorzugt sind. Geeignete Monoepoxide sind Epoxide von Monoolefinen wie Buten-1, Hexen-1, Cyclopenten und Cyclohexen, Glycidyläther von einwertigen Alkoholen wie Äthanol, n-Butanol, n-Hexanol, 2-Äthylhexanol, Decylalkohol, Glycidylester von linearen und verzweigten aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Glycidylacetat, Glycidylneopentanoat, Glycidyl-2-äthylhexanoat, Glycidylneodecanoat sowie die kommerziell erhältlichen Gemische von Glycidylestern von in α -Stellung stark verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren, die beispielsweise unter dem Handelsnamen ®Cardura E 10 angeboten werden. Die genannten Glycidylester sowie die Glycidyläther von n-Butanol, n-Hexanol und 2-Äthylhexanol sind besonders bevorzugt.

[0023] Gemäß der Variante I kann die Umsetzung des Epoxids bzw. des Addukts **A** mit dem Reaktionsprodukt aus **B** und **C** erfolgen; es ist auch möglich, gemäß der Variante II das Epoxid bzw. das Addukt **A** zunächst mit dem Amin **B** zu einem Addukt **AB** umzusetzen, bis alle Epoxidgruppen von **A** verbraucht sind, und anschließend das Epoxid **C** hinzuzugeben. Es ist, wie oben bereits angeführt, natürlich auch möglich, einen Teil **C1** der Epoxidkomponente **C** mit dem Amin **B** umzusetzen, dies Zwischenprodukt **C1B** dann unter Verbrauch aller Epoxidgruppen in **A** mit diesem umzusetzen zu dem Zwischenprodukt **C1BA** und anschließend den Rest **C2** der Epoxidkomponente **C** zuzugeben und zu reagieren, wobei die Epoxidverbindungen **C1** und **C2** gleich oder verschieden sein können oder Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung sind.

[0024] Das Addukt **ABC** ist durch die Umsetzung weniger hydrophil als das Amin **B**, insbesondere ist es in Wasser nicht mehr löslich. Als nicht löslich wird hier eine Verbindung bezeichnet, deren Konzentration in der wäßrigen Phase nach Einstellung des Gleichgewichts mit der 10fachen Masse an Wasser bei 20 °C weniger als 0,5 g in 100 g der Lösung beträgt.

[0025] Das Addukt **ABC** wird in der wäßrigen Phase dispergiert unter Zusatz eines Dispergiermittels oder Emulgators **DEFG**, herstellbar durch Umsetzung von Di- oder Polyepoxiden **F** mit mindestens zwei reaktiven Epoxidgruppen pro Molekül, gegenüber Epoxiden durch ringöffnende Addition monofunktionelle Verbindungen **D** (auch als "Kettenstopper" bezeichnet), in derselben Reaktion difunktionelle Verbindungen **E** (auch als "Kettenverlängerer" bezeichnet), wobei die Anwesenheit der Verbindungen **D** fakultativ ist, und Aminen **G**, die mindestens eine tertiäre Aminogruppe und mindestens eine primäre oder mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen. Das Amin **G** muß also mindestens zwei Aminwasserstoffatome aufweisen. Durch Umsetzung von **E** und **F** bzw. gemeinsame oder sequentielle Umsetzung von **D**, **E** und **F** in der ersten Stufe werden in einer Advancement-Reaktion monofunktionelle Epoxide der Struktur **E-(F-E)_n-F** bzw. **D-(F-E)_n-F** gebildet, die in der nächsten Stufe mit dem Amin **G** bis zum vollständigen Verbrauch der Epoxidgruppen reagiert werden. Es ist auch möglich, die Verbindungen **E** und **G** sowie gegebenenfalls **D** gemeinsam vorzulegen, und das Epoxid **F** dazuzugeben. Dies Verfahren ist insbesondere dann bevorzugt, wenn keine der Verbindungen **D** und **E** eine Säuregruppe oder saure Hydroxylgruppe enthält. Die (zahlenmittlere) molare Masse **M_n** des Emulgators **DEFG** beträgt bevorzugt ca. 400 bis ca. 6000 g/mol, besonders bevorzugt ca. 500 bis 5000 g/mol, und das Verhältnis der gewichtsmittleren molaren Masse **M_w** zur zahlenmittleren molaren Masse **M_n** beträgt bevorzugt zwischen 1,5 und 2,5, besonders bevorzugt zwischen 1,7 und 2,3.

[0026] Als Kettenstopper **D** eignen sich Verbindungen mit einer (genügend sauren) Hydroxylgruppe oder einer sekundären Aminogruppe, ausgewählt aus Phenolen, Carbonsäuren, und sekundären aliphatischen Aminen, insbesondere Hydroxylgruppen enthaltenden sekundären aliphatischen Aminen, aliphatischen Hydroxysäuren und ein- oder mehrkernigen Phenolen. Beispiele bevorzugter Verbindungen sind Phenol selbst, die isomeren o-, m- und p-Kresole, 2-Naphthol, 2,4- und 2,6-Xylenol, Diäthanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Methylpiperazin, Essigsäure und Pivalinsäure, Milchsäure und γ -Hydroxybuttersäure.

[0027] Geeignete Kettenverlängerer **E** sind Verbindungen mit zwei (oder mehreren) genügend sauren Hydroxylgruppen oder mindestens zwei sekundären oder mindestens einer primären Aminogruppe; bevorzugt sind Diphenole wie Bisphenol A, Bisphenol F, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxybenzophenon, 1,4-Bis(4'hydroxyphenyl-2-propenyl)benzol, primäre Monoamine wie Monoäthanolamin, Isopropanolamin, 2-Äthylhexylamin und die unter dem Handelsnamen "®Jeffamine M-series" erhältlichen Polyoxypropylen-monoamine, diprimäre Diamine wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen "®Jeffamine D-series" erhältlichen Polyoxypropylen-diamine, disekundäre Diamine wie N,N'-Dimethyläthylendiamin, N,N'-Dimethyl-1,4-butylendiamin, und die Addukte von Diaminen mit zwei Monoepoxiden wie zum Beispiel dem Umsetzungsprodukt von Glycidylesterem verzweigter aliphatischer Monocarbonsäuren mit vorzugsweise linearen aliphatischen α,ω -Diaminen wie Äthylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan.

[0028] Als Di- oder Polyepoxide **F** können Epoxidverbindungen wie auch bereits unter **A** genannt mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem spezifischen Gehalt an Epoxidgruppen von 1,5 bis 6,0, bevorzugt 1,7 bis 5,8 mol/kg eingesetzt werden. Bevorzugt werden Diepoxid-Verbindungen, und unter diesen besonders solche, die von Bisphenol A, Bisphenol F und deren Mischungen abgeleitet sind.

[0029] Die Amine **G** haben mindestens eine tertiäre und mindestens eine primäre oder mindestens zwei sekundäre Aminogruppen und 4 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Amine sind N,N-Dimethyl-äthylendiamin, 3-Dimethylamino-1-propylamin, N,N,2,2-Tetramethyl-1,3-propandiamin, N,N,N'-Trimethyläthylendiamin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)-methylamin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin sowie die entsprechenden N-Äthyl-Verbindungen. Besonders bevorzugt werden 3-Dimethylamino-1-propylamin und 3-Diäthylamino-1-propylamin.

[0030] Dabei werden Art und Mengen der Edukte im Emulgatorharz **DEFG** bevorzugt so gewählt, daß die Aminzahl des Emulgatorharzes 5 bis 60, insbesondere 10 bis 40 mg/g beträgt. Dabei ist es sowohl möglich, daß durch die Reaktion mit dem Epoxid **F** sämtliche Aminwasserstoffatome verbraucht werden; es ist aber auch möglich, die Art und Mengen der Edukte **D**, **E**, **F** und **G** so zu wählen, daß noch Aminwasserstoffatome im Emulgatorharz verbleiben, die bei der Härtung des mit diesem Härtér **H** zu härtenden Epoxidharzes ebenfalls mit diesem reagieren. In diesem Fall ist es bevorzugt, daß die Art und Mengen der Edukte **D**, **E**, **F** und **G** so gewählt werden, daß der Anteil an der für **DEFG** bestimmten Aminzahl, der nicht von tertiären Aminogruppen herrührt, mindestens 2 mg/g beträgt.

[0031] Die Aminzahl ist gemäß DIN 53 176 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genauso viel Säure zur Neutralisation verbraucht wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

[0032] Die beschriebenen Emulgatorharze **DEFG** können auch als Emulgator für andere, alleine nicht wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Aminhärter eingesetzt werden, dabei ist es bevorzugt, diese Aminhärter im Gemisch mit den Addukten **ABC** einzusetzen. Geeignete selbst nicht wasserlösliche bzw. in Wasser dispergierbare Aminhärter sind beispielsweise Polyamidoamine und Mannichbasen. Bevorzugte Polyamidoamine sind Reaktionsprodukte von Fettsäuren wie Tallölfettsäure mit aliphatischen Polyaminen wie Äthylendiamin, Diäthylentriamin und höheren Polyalkylenpolyaminen, ebenso Polyamide mit Aminoendgruppen aus dimerisierten Fettsäuren oder Gemischen, die dimerisierte Fettsäuren enthalten, und Aminen mit mindestens zwei primären Aminogruppen. Bevorzugte Mannichbasen sind Umsetzungsprodukte von Phenol, Kresolen oder Xylenolen mit Formaldehyd und sekundären aliphatischen Aminen, insbesondere 2-(Dimethylaminomethyl)-phenol und 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)phenol. Es ist hier wie bei den Addukten **ABC** möglich, durch Einbau von hydrophilen Gruppen die Wasserträchtigkeit zu erhöhen, wobei jedoch die obigen Bedingungen für die Wasserlöslichkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit beachtet werden müssen. Bevorzugt kann die Hydrophilie durch Einbau von Oxyäthylen-Sequenzen oder Mischungen von Oxyäthylen- und Oxypropyle-Sequenzen erhöht werden, wie dies im Fall der Addukte **ABC** durch Modifikation der Epoxidverbindungen **A** mit den Polyalkylenäther-Polyolen **A2** erreicht wird. Es ist gleichfalls möglich, durch Reaktion der reaktiven Aminogruppen mit Epoxidverbindungen, insbesondere Monoepoxiden, die Reaktivität dieser Polyamidoamin- oder Mannichbasen-Härter zu reduzieren, wie bei den Addukten **ABC**. Auch eine Reaktion mit Formaldehyd unter Bildung von N-Methylol-Verbindungen ist in allen Fällen möglich.

[0033] Mit den in Wasser emulgierten Härtér-Zusammensetzungen gemäß der Erfindung ist es möglich, wäßrige Zwei-Komponenten-Epoxidharz-Beschichtungssysteme zu formulieren, die bei Raumtemperatur oder nur geringfügig erhöhte Temperatur rasch härtend und zu Beschichtungen mit hervorragendem Korrosionsschutz führen. Die niedrige Härtungstemperatur ist insbesondere interessant für die Beschichtung von großen oder sperrigen Metallteilen, die nicht oder nur mit unverhältnismäßigem Aufwand bei erhöhte Temperatur zum Beispiel in einem Ofen gehärtet werden können.

[0034] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiele:

Emulgatorharz 1:

[0035] Eine Mischung von 913 g @Beckopox EP 140 (Bisphenol-A-Diglycidyläther mit einem spezifischen Gehalt an Epoxidgruppen von 5,56 mol/kg), 211 g Bisphenol A (0,92 mol) und 181 g Phenol (1,92 mol) wurde unter Stickstoff-Atmosphäre auf ca. 110 bis 120 °C erhitzt und solange gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden war. Anschließend wurde auf ca. 80 °C gekühlt und 55 g 3-Dimethylamino-1-propylamin (0,54 mol) zugegeben. Die Mischung erwärmte sich dabei, es wurde bis auf 160 °C erhitzt und ca. 4 Stunden gerührt.

[0036] Es wurden 1360 g eines Produkts mit einer Aminzahl (tertiäre Aminogruppen) von 22,2 mg/g erhalten, es waren keine Aminwasserstoffatome mehr nachweisbar.

[0037] Durch Zugabe von Toluol wurde das Produkt angelöst für die weitere Verarbeitung.

Emulgatorharz 2:

[0038] Eine Mischung von 44 kg Monoäthanolamin (720 mol, 1440 mol Aminwasserstoffatome), 550 kg eines Poly-oxypolypropyle-Diamins (@Jeffamin D 230, zahlenmittlere molare Masse 230 g/mol) und 55 kg 3-Dimethylamino-1-propylamin wurde in einem Kessel vorgelegt; zu dieser Mischung wurde unter Kühlen des Reaktors eine Lösung von 720

kg ®Beckopox EP 140 und 600 kg ®Beckopox EP 301 (Epoxidharz mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von 2,1 mol/kg) in Toluol zugesetzt, wobei der Festkörper-Massenanteil der Lösung 80 % betrug. Die Zugabegeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß die Temperatur des Reaktionsgutes nicht über 125 °C stieg. Nach beendeter Reaktion wurde durch Zugabe von Toluol weiter verdünnt auf einen Festkörper-Massenanteil von 70 %.

5

Epoxid-Amin-Addukt 1:

[0039] 438 g Triäthylentetramin wurde in einem Kolben vorgelegt, eine Lösung von 950 g ®Beckopox EP 301 (Epoxidharz mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von 2,1 kg/mol in Xylol, Konzentration des Harzes 75 g in 100 g der Lösung in Xylol) wurde bei von 90 auf 130 °C ansteigender Temperatur zudosiert. Nach beendeter Reaktion (Abklingen der Exothermie) wurde auf 250 °C hochgeheizt und das Lösungsmittel mit dem überschüssigen Amin unter verminderter Druck abdestilliert. Nach Abkühlen auf 120 °C wurde Methoxypropanol zugegeben und der Festkörper-Massenanteil auf 80 % eingestellt. Der spezifische Gehalt an Aminwasserstoffatomen (bezogen auf die Masse des Festharzes) betrug 8 mol/kg.

15

Epoxid-Amin-Addukt 2:

[0040] In der ersten Stufe wurde ein Addukt aus 1000 g Polyäthylenglykol ($M_n = 1000$ g/mol) und 1800 g ®Beckopox EP 140 (Bisphenol-A-Diglycidyläther mit einem spezifischen Epoxidgruppen-Gehalt von 5,56 mol/kg) unter Verwendung von 7,5 g eines Bortrifluorid-Amin-Komplexes (®Anchor 1040 der Fa. Air Products) als Katalysator hergestellt. Die Temperatur wurde dabei von anfänglich 125 °C auf 150 °C gesteigert und gehalten, bis ein spezifischer Epoxidgruppengehalt der Mischung von ca. 2,8 mol/kg erreicht war.

[0041] Anschließend wurden 720 g des Produkts der ersten Stufe unter Kühlung zu 400 g Diäthylentriamin zugetropft; dabei wurde die Temperatur durch kontrollierte Zugabe in einem Intervall von 90 bis 130 °C gehalten. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf 220 °C aufgeheizt; das überschüssige Amin wurde unter verminderter Druck abdestilliert. Nach Druckausgleich und Abkühlen auf ca. 120 °C wurde die Reaktionsmischung durch Zugabe von Toluol auf einen Festkörper-Massenanteil von 80 % verdünnt. Das Produkt hatte einen spezifischen Gehalt an Aminwasserstoff von 8,3 mol/kg (bezogen auf die Masse des Festharzes).

30

Aminhärter 1:

[0042] Eine Lösung von 1250 g des Epoxid-Amin-Addukts 1 wurde in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80 bis 100 °C erwärmt, danach wurden 225 g n-Butylglycidyläther (Stoffmenge der Epoxidgruppen 1,5 mol) langsam zudosiert, sodaß die Temperatur mit Kühlung 110 °C nicht überstieg. Nach Ende der Reaktion wurde ein Volumen der Lösung des Emulgatorharzes 2 entsprechend 495 g Festharz (Massenanteil des Emulgators bezogen auf die Masse des gesamten Festharzes: ca. 25 %) zugesetzt und bei 120 °C während 30 Minuten gut homogenisiert, danach wurde auf ca. 130 bis 140 °C geheizt und die vorhandenen Hilfslösungsmittel möglichst vollständig durch Destillation unter verminderter Druck abgezogen.

[0043] Nach Abkühlen auf 120 °C wurden 200 g Methoxypropanol (= ca. 10 % bezogen auf die Masse aller Festharze) zugesetzt und danach weitere 200 g Wasser zudosiert, bevor bei einer Temperatur von ca. 80 bis 90 °C 20 g Eisessig (ca. 1 % bezogen auf die Masse des gesamten Festharzes) zugesetzt wurden. Nach einer Homogenisierphase von 30 Minuten wurde mit weiterem Wasser bei fallender Temperatur dispergiert.

[0044] Es wurde ein lagerstabiles, wässriges Produkt mit einem Festkörper-Massenanteil von 50 % bei einer Viskosität von ca. 10 bis 15 Pa·s (23 °C) erhalten. Der spezifische Gehalt an Aminwasserstoffatomen betrug 5,26 mol/kg (bezogen auf die Masse des Festharzes, auf die Masse der Lösung bezogen ergeben sich 2,6 mol/kg).

Aminhärter 2:

[0045] Eine Lösung von 930 g des Epoxid-Amin-Addukts 2 wurde in einem Reaktor vorgelegt und auf 80 bis 100 °C erwärmt, danach wurde eine Mischung aus 155 g 2-Äthylhexylglycidyläther (0,7 mol) und 38 g Hexandioldiglycidyläther (Stoffmenge an Epoxidgruppen 0,25 mol) langsam zudosiert, sodaß die Temperatur mit Kühlung 110 °C nicht überstieg. Nach Ende der Reaktion wurde eine Lösung von 285 g des Emulgatorharzes 1 (Massenanteil ca. 20 %, bezogen auf die Masse des gesamten Festharzes) zugesetzt und bei 120 °C während 30 Minuten gut homogenisiert, bevor auf ca. 130 bis 140 °C geheizt wurde und die vorhandenen Hilfslösungsmittel möglichst vollständig durch Destillation unter verminderter Druck abgezogen wurden.

[0046] Nach Abkühlen auf 120 °C wurden 140 g Methoxypropanol (ca. 10 % der Masse des gesamten Festharzes) zugesetzt und danach 100 g Wasser zudosiert, bevor bei einer Temperatur von ca. 80 bis 90 °C 30 g Eisessig (ca. 2 % der Masse des gesamten Festharzes) zugesetzt wurden. Nach einer Homogenisierphase von 30 Minuten wurde

mit weiterem Wasser bei fallender Temperatur dispergiert.

[0047] Es wurde ein lagerstabiles, wäßriges Produkt mit einem Festkörper-Massenanteil von 55 % bei einer Viskosität von 14 bis 18 Pa·s (23 °C) erhalten. Der spezifische Gehalt an Aminwasserstoffatomen betrug 4,76 mol/kg (bezogen auf die Masse des Festharzes; bezogen auf die Masse der Lösung -Lieferform- waren es 2,63 mol/kg).

5

Lackformulierung:

[0048] Bei Verwendung von scherstabilen wäßrigen Epoxidharz-Dispersionen (zum Beispiel ®Beckopox EP 384w, ®Beckopox VEP 2381w) können die Pigmente sowohl in der Harzkomponente als auch in der Härterkomponente angetrieben werden. Zur Erzielung eines höheren Pigment-Bindemittel-Verhältnisses wird jedoch die Dispergierung der verwendeten Pigmente und Füllstoffe in der Harzkomponente bevorzugt.

10 Entscheidend für die Korrosionsschutz-eigenschaften des erfindungsgemäßen 2K-Systems ist die Menge an eingesetztem Härter, die jedoch für jeden Aminhärter speziell optimiert werden muß. Generell haben sich für Primer-Rezepte 15 turen 60 bis 80 % der aufgrund der Stöchiometrie berechneten Härtermenge als optimal für die Korrosionsschutz-Eigenschaften erwiesen.

Anwendungstechnische Ergebnisse

[0049] Gemäß den Angaben in der nachfolgenden Tabelle wurden mit Mischungen der Epoxidharz-Dispersion ®Beckopox EP 384 w (Epoxid-Festharz-Dispersion "Typ 1", spezifischer Epoxidgruppen-Gehalt 1,02 mol/kg, bezogen auf die Masse der Dispersion; und 1,92 mol/kg bezogen auf die Masse des Festharzes) und der genannten Härter sandgestrahlte Eisenbleche beschichtet mit einer Trockenfilm-Schichtdicke von 50 µm. Die Bleche wurden nach der Applikation sieben Tage bei Raumtemperatur (20 °C) gelagert.

[0050] In der Tabelle werden die Ergebnisse nach 1000 h Salzsprüh-Test (DIN 50021) bzw. Feuchtschrank-Test (DIN 25 50017) aufgeführt.

Tabelle:

Korrosionsschutz-Eigenschaften der Lacke				
	Lack 1	Lack 2	Lack 3	Lack 4
Epoxidharz-Dispersion	47,0 g ($n_{EP} = 48$ mmol)			
Aminhärter 1	13,7 g $n_H = 36$ mmol		18,2 g $n_H = 48$ mmol	
Aminhärter 2		13,7 g $n_H = 36$ mmol		18,2 g $n_H = 48$ mmol
Vernetzungsgrad	75 %	75 %	100 %	100 %
Unterwanderung am Schnitt	2 mm	2 mm	Ablösung	Ablösung
Gitterschnitt*	0	0	5	5
Bläschenbildung *	0 bis 1	0 bis 1	5	5

* Bewertung: 0 bester Wert

5 schlechtester Wert

n_{EP} : Stoffmenge der Epoxidgruppen

n_H : Stoffmenge der Aminwasserstoffatome

Patentansprüche

50 1. Wasserverdünnbare Aminhärter H für wäßrige Zweikomponenten-Epoxidharz-Systeme, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination eines Addukts ABC mit einem Emulgator DEFG enthalten, wobei das Addukt ABC erhältlich ist durch Umsetzung eines Polyepoxids A mit

55 I. einem Umsetzungsprodukt aus einem Amin B und einer Epoxidkomponente C oder
II. einem Amin B und anschließende Umsetzung mit einer Epoxidkomponente C,

wobei die Menge an Amin B so gewählt ist, daß die Anzahl der an Stickstoff gebundenen H-Atome in einem 2-

bis 10-fachen Überschuß, bezogen auf die Anzahl der Epoxidgruppen in **A**, vorliegt, und der Emulgator **DEFG** erhältlich ist durch Umsetzung von Di- oder Polyepoxiden **F** mit gegenüber Epoxiden mindestens difunktionellen Verbindungen **E**, gegebenenfalls mit gegenüber Epoxiden monofunktionellen Verbindungen **D**, und Aminen **G**, die mindestens eine tertiäre und mindestens eine primäre oder mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen.

5 2. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Massenanteil an Emulgatorharz **DEFG**, bezogen auf die Summe der Massen der gelösten oder dispergierten Harze (Härter **ABC** und Emulgator **DEFG**) zwischen 10 und 40 % liegt.

10 3. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der spezifische Gehalt an Aminwasserstoffatomen in **ABC** 3 bis 8 mol/kg beträgt.

15 4. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindungen **A** ausgewählt werden aus den Diepoxiden Bisphenol A - Diglycidyläther, Bisphenol F - Diglycidyläther, den Diglycidyläthern von Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenyl und Dihydroxydiphenyläther, sowie Neopentylglykol-Diglycidyläther, 1,4-Butandiol-Diglycidyläther, und 1,6-Hexandiol-Diglycidyläther.

20 5. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Amine **B** mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, wobei die Aminogruppen jeweils an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind.

25 6. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Amine **B** ausgewählt sind aus Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan, Bis(3-aminopropyl)amin, Bis(4-aminobutyl)amin und Bis(6-aminohexyl)amin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin und Tetraäthylenpentamin.

30 7. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Epoxidkomponente **C** ausgewählt ist aus den Glycidyläthern von n-Butanol, n-Hexanol und 2-Äthylhexanol und den Glycidylestern von linearen und verzweigten aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

35 8. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die bei der Herstellung des Emulgatorharzes verwendeten Epoxide **F** ausgewählt sind aus Diepoxiden abgeleitet von Bisphenol A, Bisphenol F und deren Mischungen.

40 9. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die bei der Herstellung des Emulgatorharzes verwendeten Amine **G** ausgewählt sind aus 3-Dimethylamino-1-propylamin und 3-Diäthylamino-1-propylamin.

45 10. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, daß** bei der Herstellung des Emulgatorharzes Kettenstopper **D** eingesetzt werden und diese ausgewählt sind aus Phenol, o-, m- und p-Kresol, 2-Naphthol, 2,4- und 2,6-Xylenol, Diäthanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Methylpiperazin, Essigsäure und Pivalinsäure, Milchsäure und γ -Hydroxybuttersäure.

50 11. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die bei der Herstellung des Emulgatorharzes verwendeten Kettenverlängerer **E** ausgewählt sind aus Bisphenol A, Monoäthanolamin, 2-Äthylhexylamin, Äthylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan.

55 12. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aminzahl des Emulgators **DEFG** 5 bis 60 mg/g beträgt.

55 13. Wasserverdünnbare Aminhärter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil an der für den Emulgator **DEFG** bestimmten Aminzahl, der nicht von tertiären Aminogruppen herrührt, mindestens 2 mg/g beträgt.

55 14. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Aminhärtern **H** für wäßrige Epoxidharz-Dispersionen, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Reaktionsprodukt **ABC** durch Umsetzung eines Polyepoxids **A** mit

 I. einem Umsetzungsprodukt aus einem Amin **B** und einer Epoxidkomponente **C** oder
 II. einem Amin **B** und anschließende Umsetzung mit einer Epoxidkomponente **C** hergestellt wird,

wobei die Menge an Amin **B** so gewählt wird, daß die Anzahl der an Stickstoff gebundenen H-Atome die der Epoxidgruppen um das 2- bis 10-fache übertrifft, und das Reaktionsprodukt **ABC** in Wasser emulgiert wird unter Zusatz eines Emulgators **DEFG**, der durch Umsetzung von Di- oder Polyepoxiden **F** mit gegenüber Epoxiden monofunktionellen Verbindungen **D** und gegenüber Epoxiden mindestens difunktionellen Verbindungen **E** und Aminen **G** hergestellt wird, die mindestens eine tertiäre und mindestens eine primäre oder mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen.

5 15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Reaktionsprodukt **ABC** durch Umsetzung eines Polyepoxids **A** mit einem Umsetzungsprodukt aus einem Amin **B** und einer Epoxidkomponente **C** hergestellt wird.

10 16. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Reaktionsprodukt **ABC** durch Umsetzung eines Polyepoxids **A** mit einem Amin **B** bis zum vollständigen Verbrauch der Epoxidgruppen und anschließende Umsetzung mit einer Epoxidkomponente **C** hergestellt wird.

15 17. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Epoxide **A** vor ihrer Umsetzung mit dem Umsetzungsprodukt aus Amin **B** und Epoxidkomponente **C** bzw. mit dem Amin **B** durch Reaktion mit Polyalkylenäthern **A2** modifiziert werden.

20 18. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** zunächst das Amin **B** mit einem Teil **C1** der Epoxidkomponente **C** umgesetzt wird, dies Zwischenprodukt **C1B** mit dem Polyepoxid **A** unter Verbrauch aller Epoxidgruppen von **A** umgesetzt wird, und anschließend die Reaktion mit dem Rest **C2** der Epoxidkomponente **C** durchgeführt wird.

25 19. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Emulgator **DEFG** durch zweistufige Umsetzung hergestellt wird, wobei in der ersten Stufe die Komponenten **E** und **F** sowie gegebenenfalls **D** umgesetzt werden, und in der zweiten Stufe die Reaktion mit dem Amin **G** erfolgt.

30 20. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Emulgator **DEFG** durch einstufige Umsetzung hergestellt wird, indem die Komponente **E** und gegebenenfalls **D** zusammen mit dem Amin **G** vorgelegt werden und das Epoxid **F** anschließend zugesetzt wird.

35 21. Verwendung des Emulgators **DEFG** zum Herstellen von Härtern für wäßrige Epoxidharz-Dispersionen, wobei nicht wasserlösliche oder wasserdispergierbare basische Härter gemeinsam mit dem Emulgatorharz **DEFG** in Wasser dispergiert werden.

22. Verwendung nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** die basischen Härter ausgewählt sind aus Produkten **ABC** von Epoxidverbindungen und Aminen, sowie aus Polyamidoaminen und Mannichbasen.

40 23. Verwendung von wasserverdünnbaren Aminhärtern nach Anspruch 1 zur Herstellung von wäßrigen Zwei-Komponentenbeschichtungsmitteln, wobei die wasserverdünnbaren Härter mit wäßrigen Epoxidharzdispersionen unmittelbar vor Gebrauch gemischt werden.

45 24. Wäßrige Zwei-Komponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend wäßrige Härter nach Anspruch 1 und wäßrige Epoxidharz-Dispersionen.

50

55



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 266 920 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
10.03.2004 Patentblatt 2004/11

(51) Int Cl.7: C08G 59/18

(43) Veröffentlichungstag A2:
18.12.2002 Patentblatt 2002/51

(21) Anmeldenummer: 02012361.8

(22) Anmeldetag: 06.06.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.06.2001 DE 10128889

(71) Anmelder: Surface Specialties Austria GmbH
8402 Werndorf (AT)

(72) Erfinder:

- Gerlitz, Martin, Dr.
8041 Graz (AT)
- Fischer, Thomas
8010 Graz (AT)

- Gollner, Andreas
8054 Graz (AT)
- Gogg, Manfred
8501 Lieboch (AT)
- Prucher, Elfriede
8046 Graz (AT)
- Schneeberger, Heike
8430 Leibnitz (AT)
- Wenzl, Josef
8563 Ligist 11 (AT)

(74) Vertreter: Deckers, Hellmuth, Dr.
European Patent Attorney,
Bahnhofstrasse 26/A
55218 Ingelheim (DE)

(54) Wasserverdünnbare Aminhärter für wässrige Zweikomponenten-Epoxidharz-Systeme

(57) Wasserverdünnbare Aminhärter für wässrige Epoxidharz-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination eines Epoxid-Amin-Addukt mit einem Emulgator enthalten, wobei das Epoxid-Amin-Addukt erhältlich ist durch Umsetzung eines Polyepoxids mit einem Umsetzungsprodukt aus einem Amin und einer Epoxidkomponente oder einem Amin und anschließende Umsetzung mit einer Epoxidkomponente, wobei die Menge an Amin so gewählt ist, daß die Anzahl der an Stickstoff gebundenen H-Atome in einem

2- bis 10-fachen Überschuß, bezogen auf die Anzahl der Epoxidgruppen vorliegt, und der Emulgator erhältlich ist durch Umsetzung von Di- oder Polyepoxiden mit gegenüber Epoxiden mindestens difunktionellen Verbindungen, gegebenenfalls mit gegenüber Epoxiden monofunktionellen Verbindungen D, und Aminen G, die mindestens eine tertiäre und mindestens eine primäre oder mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen.

EP 1 266 920 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 2361

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 567 831 A (SIKA AG) 3. November 1993 (1993-11-03) * Ansprüche; Beispiele *	1	C08G59/18
A	DE 196 30 277 A (HOECHST AG) 29. Januar 1998 (1998-01-29) * Ansprüche *	1	
A	US 5 350 784 A (DARWEN STUART P ET AL) 27. September 1994 (1994-09-27) * Ansprüche; Beispiele 5,6 *	1	
A	US 4 089 826 A (MOSS NOEL SYDNEY ET AL) 16. Mai 1978 (1978-05-16) * Ansprüche *	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)			
C08G C09D			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	14. Januar 2004	Deraedt, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : rechtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 2361

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

14-01-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0567831	A	03-11-1993		AT 233297 T DE 59310332 D1 DK 567831 T3 EP 0567831 A1 ES 2193138 T3 JP 2592574 B2 JP 6025391 A JP 2854285 B2 JP 9188746 A KR 226329 B1 US 5382606 A US 5475039 A		15-03-2003 03-04-2003 10-06-2003 03-11-1993 01-11-2003 19-03-1997 01-02-1994 03-02-1999 22-07-1997 15-10-1999 17-01-1995 12-12-1995
DE 19630277	A	29-01-1998		DE 19630277 A1 DE 59710983 D1 EP 0821021 A1 JP 10081732 A US 5959061 A		29-01-1998 18-12-2003 28-01-1998 31-03-1998 28-09-1999
US 5350784	A	27-09-1994		US 5246984 A CA 2097028 A1 CA 2155609 A1 DE 69312396 D1 DE 69312396 T2 EP 0572915 A1 JP 2661678 B2 JP 8277375 A JP 2566368 B2 JP 6145295 A KR 9702521 B1		21-09-1993 04-12-1993 04-12-1993 28-08-1997 06-11-1997 08-12-1993 08-10-1997 22-10-1996 25-12-1996 24-05-1994 05-03-1997
US 4089826	A	16-05-1978		GB 1488524 A CA 1064892 A1 DE 2549656 A1 DK 431075 A FR 2290466 A1 IT 1054361 B JP 51068700 A NL 7513025 A SE 424874 B SE 7511471 A		12-10-1977 23-10-1979 13-05-1976 07-05-1976 04-06-1976 10-11-1981 14-06-1976 10-05-1976 16-08-1982 07-05-1976

EPO FORM P0401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82